

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-328957  
(P2001-328957A)

(43)公開日 平成13年11月27日(2001.11.27)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 51/265		C 0 7 C 51/265	4 H 0 0 6
51/48		51/48	4 H 0 3 9
51/487		51/487	
63/26		63/26	N
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
		審査請求 未請求 請求項の数 9	OL (全 10 頁)

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-58268(P2001-58268)

(22)出願日 平成13年3月2日(2001.3.2)

(31) 優先權主張番号 特願2000-77833(P2000-77833)

(32)優先日 平成12年3月15日(2000.3.15)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出題人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 中尾 藤正

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 梅田 道生

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 100067839

井理士 柳原 成

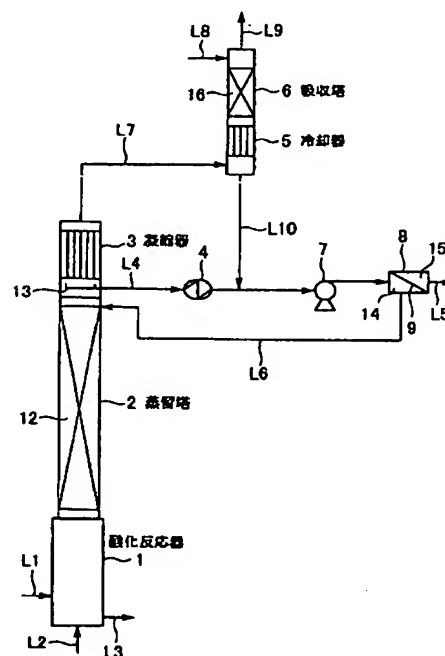
**最終頁に続く**

(54) 【発明の名称】 芳香族カルボン酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 蒸留と膜分離を組み合わせることにより、蒸留塔の塔高を低くしても効率よく脂肪族カルボン酸を、反応に不要な水およびアルコール等の副生物から効率よく分離して回収することができ、排水処理も容易な芳香族カルボン酸の製造方法を得る。

【解決手段】 酸化反応器 1 中で脂肪族カルボン酸を含む反応浴媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化して高温高圧下で芳香族カルボン酸を生成させる酸化排ガスを蒸留塔 2 に導入して蒸留を行い、反応浴媒を含む留分を酸化反応器 1 に還流し、蒸留塔 2 から出る排ガスを凝縮器 3 で冷却して凝縮水を生成させ、凝縮水を膜分離装置 8 で膜分離して水およびメタノールを透過液側 15 に透過させ、脂肪族カルボン酸を濃縮液側 14 に濃縮して回収する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化反応器中で脂肪族カルボン酸を含む反応溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化して高温高圧下で芳香族カルボン酸を生成させる方法において、

酸化反応により生成する水およびアルコールを膜分離により除去しながら反応を行う芳香族カルボン酸の製造方法。

【請求項2】 酸化反応器中で脂肪族カルボン酸を含む反応溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化して高温高圧下で芳香族カルボン酸を生成させる酸化工程、

酸化反応器から酸化排ガス、または酸化排ガスを酸化排ガス凝縮器で凝縮した凝縮液を蒸留塔に導入して蒸留を行い、反応溶媒を含む留分を酸化反応器に還流する蒸留工程、

蒸留塔から出る塔頂ガスを凝縮器で冷却して凝縮水を生成させる凝縮工程、ならびに凝縮水を膜分離して水およびアルコールを透過液側に透過させ、脂肪族カルボン酸を濃縮液側に濃縮して回収する膜分離工程を含む請求項1記載の方法。

【請求項3】 凝縮工程から出る排ガスを洗浄液と接触させて脂肪族カルボン酸エステルを吸収させ、吸収液を膜分離工程に供給する吸収工程を含む請求項2記載の方法。

【請求項4】 酸化排ガス凝縮器から出る排ガスを洗浄液と接触させて脂肪族カルボン酸エステルを吸収させ、吸収液を蒸留工程に供給する吸収工程を含む請求項2記載の方法。

【請求項5】 凝縮水、吸収液、これらを膜分離した透過液または濃縮液を加水分解触媒と接触させて脂肪族カルボン酸エステルを加水分解し、加水分解液を膜分離工程に供給する加水分解工程を含む請求項2ないし4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 膜分離工程は逆浸透膜により膜分離を行う請求項1ないし5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 加水分解触媒はイオン交換樹脂である請求項5または6に記載の方法。

【請求項8】 凝縮水の全部または一部を膜分離し、濃縮液を蒸留工程に還流する請求項1ないし7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 膜分離工程は複数段行われる請求項1ないし8のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルキル置換基または一部酸化したアルキル置換基を含有するアルキル芳香族化合物を酸素含有ガスにより液相酸化して芳香族カルボン酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族カルボン酸類は基礎化学品として重要であり、特に芳香族ジカルボン酸は繊維、樹脂等の原料として有用である。例えば、テレフタル酸はポリエステル原料として、近年その需要が増大している。芳香族カルボン酸の製造方法としては、一般に酸化反応器において、重金属化合物および酸素化合物を触媒とし、酢酸等の低級脂肪族カルボン酸を含む反応溶媒中で、アルキル置換芳香族化合物を分子状酸素含有ガスと接触させて液相酸化する方法が採用されている。このような製造方法では、酸化反応器に、原料としてパラキシレン等のアルキル置換芳香族化合物、溶媒の酢酸および触媒の混合物、ならびに空気等の酸素含有ガスを導入して酸化反応を行い、テレフタル酸等の芳香族カルボン酸を生成させている。

【0003】酸化反応器から排出される酸化排ガスには溶媒や触媒等が同伴するので、これを回収して再使用するために、酸化排ガスを酸化排ガス凝縮器で凝縮した凝縮液を蒸留塔に導入して蒸留を行い、反応溶媒を含む留分を酸化反応器に還流する方法がある。また反応槽の上部に連絡する蒸留塔を設け、酸化排ガスの熱を利用して蒸留を行って溶媒を回収し酸化反応槽に還流させる方法がある（特公昭54-14098号、特開平6-279353号）。この方法では蒸留塔から出る排出ガスを凝縮器において冷却水で冷却して排ガス中の水蒸気を凝縮させ、凝縮水を蒸留塔に還流して蒸留に使用している。

【0004】このように酸化排ガスまたはその凝縮液を蒸留する方法においては、酢酸と水またはアルコールの沸点が近いので、蒸留塔で酢酸等の溶媒を完全に水またはアルコールから分離して回収するためには蒸留塔の塔高を高くする必要があり、塔高を低くすると一部の溶媒が凝縮水側に移行する。上記酸化反応では水が生成するため凝縮水の一部は系外に排出する必要があり、排水中に溶媒その他の成分が流出するため、その処理も困難である。

【0005】また酸化反応で生成する酢酸メチル等の脂肪族カルボン酸エステルを洗浄水に吸収させて回収し、これをイオン交換樹脂を触媒として加水分解し、酢酸等の脂肪族カルボン酸を溶媒として回収することも提案されているが、加水分解による脂肪族カルボン酸とアルコールの分離も困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、蒸留塔の塔高を低くしても効率よく脂肪族カルボン酸を、反応に不要な水およびアルコール等の副生物から効率よく分離して回収することができ、排水処理も容易な芳香族カルボン酸の製造方法を提案することである。本発明の他の課題は、反応系に生成する脂肪族カルボン酸エステルを効率よく加水分解して有用物を回収することができる芳香族カルボン酸の製造方法を提案することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は次の芳香族カルボン酸の製造方法である。

(1) 酸化反応器中で脂肪族カルボン酸を含む反応溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化して高温高圧下で芳香族カルボン酸を生成させる方法において、酸化反応により生成する水およびアルコールを膜分離により除去しながら反応を行う芳香族カルボン酸の製造方法。

(2) 酸化反応器中で脂肪族カルボン酸を含む反応溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化して高温高圧下で芳香族カルボン酸を生成させる酸化工程、酸化反応器から酸化排ガス、または酸化排ガスを酸化排ガス凝縮器で凝縮した凝縮液を蒸留塔に導入して蒸留を行い、反応溶媒を含む留分を酸化反応器に還流する蒸留工程、蒸留塔から出る塔頂ガスを凝縮器で冷却して凝縮水を生成させる凝縮工程、ならびに凝縮水を膜分離して水およびアルコールを透過液側に透過させ、脂肪族カルボン酸を濃縮液側に濃縮して回収する膜分離工程を含む上記(1)記載の方法。

(3) 凝縮工程から出る排ガスを洗浄液と接触させて脂肪族カルボン酸エステルを吸収させ、吸収液を膜分離工程に供給する吸収工程を含む上記(2)記載の方法。

(4) 酸化排ガス凝縮器から出る排ガスを洗浄液と接触させて脂肪族カルボン酸エステルを吸収させ、吸収液を蒸留工程に供給する吸収工程を含む上記(2)記載の方法。

(5) 凝縮水、吸収液、これらを膜分離した透過液または濃縮液を加水分解触媒と接触させて脂肪族カルボン酸エステルを加水分解し、加水分解液を膜分離工程に供給する加水分解工程を含む上記(2)ないし(4)のいずれかに記載の方法。

(6) 膜分離工程は逆浸透膜により膜分離を行う上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の方法。

(7) 加水分解触媒はイオン交換樹脂である上記

(5)または(6)に記載の方法。

(8) 凝縮水の全部または一部を膜分離し、濃縮液を蒸留工程に還流する上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の方法。

(9) 膜分離工程は複数段行われる上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の方法。

【0008】本発明では酸化反応により生成する水およびアルコールを膜分離により除去しながら反応を行う。この場合、溶媒として用いられる酢酸等の脂肪族カルボン酸を、生成する水およびアルコール等の不要成分から効率よく分離するために蒸留工程と膜分離工程を組み合わせるのが好ましい。蒸留のみで上記の分離を行うと、前述のように塔高を高くする必要があり、また膜分離のみで分離を行うと、分離効率が悪く、多段の膜分離装置が必要となるが、塔高の低い蒸留塔で、脂肪族カルボン酸の大部分を分離し、低濃度の液について膜分離で残部

を分離すると、小規模の装置で効率よく分離を行うことが可能になる。

【0009】本発明の方法において芳香族カルボン酸を製造するための酸化原料としては、アルキル置換基または一部酸化したアルキル置換基を有する芳香族化合物(以下、単に酸化原料という場合がある)が使用できる。このような芳香族化合物は単環であっても、多環であってもよい。上記アルキル置換基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基およびイソプロピル基等の炭素数1~4のアルキル基をあげることができる。また一部酸化したアルキル基としては、例えばアルデヒド基、アシル基、カルボキシル基およびヒドロキシアシル基等をあげることができる。

【0010】アルキル置換基を有する芳香族化合物、すなわちアルキル置換芳香族炭化水素の具体的なものとしては、例えばm-ジイソプロピルベンゼン、p-ジイソプロピルベンゼン、m-シメン、p-シメン、m-キシレン、p-キシレン、トリメチルベンゼン類およびテトラメチルベンゼン類等の炭素数1~4のアルキル基を2~4個有するジもしくはポリアルキルベンゼン類；ジメチルナフタレン類、ジエチルナフタレン類およびジイソプロピルナフタレン類等の炭素数1~4のアルキル基を2~4個有するジもしくはポリアルキルナフタレン類；ジメチルビフェニル類等の炭素数1~4のアルキル基を2~4個有するポリアルキルビフェニル類などをあげることができる。

【0011】また一部酸化したアルキル置換基を有する芳香族化合物は、複数のアルキル基を有する芳香族化合物における一部のアルキル基が酸化されて、前記アルデヒド基、アシル基、カルボキシル基またはヒドロキシアシル基等に酸化されている化合物である。具体的なものとしては、例えば3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、m-トルイル酸、p-トルイル酸、3-ホルミル安息香酸、4-ホルミル安息香酸および2-メチル-6-ホルミルナフタレン類等をあげることができる。これらは単独で、または2種以上の混合物として用いられる。

【0012】本発明の方法においては、重金属化合物および臭素化合物が触媒として用いられるが、それらの化合物としては次のようなものが例示される。すなわち、重金属化合物における重金属としては、例えばコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、ジルコニウム、銅、鉛、ハフニウムおよびセリウム等をあげることができる。これらは単独で、または組み合わせて用いることができるが、特にコバルトとマンガンとを組み合わせて用いるのが好ましい。このような重金属の化合物としては、例えば酢酸塩、硝酸塩、アセチルアセトナート塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩および臭化物等をあげることができるが、特に酢酸塩が好ましい。

【0013】臭素化合物としては、例えば分子状臭素、

臭化水素、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化コバルトおよび臭化マンガン等の無機臭素化合物；臭化メチル、臭化メチレン、ブロモホルム、臭化ベンジル、ブロモメチルトルエン、ジブロモエタン、トリブロモエタンおよびテトラブロモエタン等の有機臭素化合物などをあげることができる。これらの臭素化合物も単独で、または2種以上の混合物として用いられる。

【0014】本発明において、上記重金属化合物と臭素化合物との組合せからなる触媒は、重金属原子1モルに対して臭素原子0.05～10モル、好ましくは0.1～2モルの範囲からなるものが望ましい。このような触媒は、反応溶媒中の重金属濃度として通常10～10000wt-ppm、好ましくは100～5000wt-ppmの範囲で用いられる。

【0015】本発明の方法では酸化工程として酸化反応器において、前記触媒の存在下に、低級脂肪族カルボン酸を含む反応溶媒中で、酸化原料となる芳香族化合物を分子状酸素含有ガスによって液相酸化することにより、製品としての芳香族カルボン酸を得る。

【0016】上記分子状酸素含有ガスとしては、例えば酸素や空気等をあげることができるが、実用的には空気が好ましく用いられる。分子状酸素含有ガスは酸化原料となる芳香族化合物を芳香族カルボン酸に酸化するのに必要な量より過剰に供給する。分子状酸素含有ガスとして空気を使用する場合、酸化原料となる芳香族化合物1kgに対して2～20Nm<sup>3</sup>、好ましくは2.5～15Nm<sup>3</sup>の割合で反応系に供給するのが望ましい。

【0017】反応溶媒として使用する低級脂肪族カルボン酸の具体的なものとしては、例えば酢酸、プロピオン酸および酪酸等をあげることができる。低級脂肪族カルボン酸は単独で反応溶媒として使用することもできるし、水と混合して混合物の状態では反応溶媒として使用することもできる。反応溶媒の具体的なものとしては、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸およびこれらの混合物、あるいはこれらの低級脂肪族カルボン酸と水との混合物等をあげることができる。これらの中では、酢酸と水との混合物が好ましく、特に酢酸100重量部に対して水1～20重量部、好ましくは5～15重量部を混合した混合物が望ましい。

【0018】酸化反応の温度は通常100～250℃、好ましくは150～220℃の範囲が望ましい。また、反応圧力は反応系を液相に保つことができる圧力以上であればよい。

【0019】このようにして反応させることにより、酸化原料となる芳香族化合物に対応した芳香族カルボン酸が得られる。芳香族カルボン酸の具体的なものとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；トリメリット酸、トリメシン酸等の芳香族トリカルボン酸；ピロメリット酸等の芳香族ボ

リカルボン酸などがあげられる。

【0020】本発明の方法は、芳香族ジカルボン酸、または反応溶媒に不溶もしくは難溶性の芳香族カルボン酸の製造に適用するのが好ましく、特にテレフタル酸の製造に適用するのが好ましい。

【0021】生成するテレフタル酸等の芳香族カルボン酸は結晶として析出し、スラリーとなるので、このスラリーを酸化反応槽から抜き出して固液分離により結晶を回収することにより粗テレフタル酸等の粗生成物が得られる。こうして得られた粗生成物の結晶中には酸化反応中間体や不純物が同伴しており、粗生成物を溶解し、酸化処理、還元処理等の精製工程を経てテレフタル酸等の結晶を析出させると、結晶を含むスラリーが得られる。このようなスラリーから結晶を回収すると、精製テレフタル酸等の精製物が得られる。

【0022】蒸留工程は酸化反応器の上部に連結した蒸留塔（高圧蒸留塔）に酸化排ガスを導入し、酸化反応器の発熱を利用して蒸留を行うのが好ましいが、酸化排ガスを酸化排ガス凝縮器で凝縮した凝縮液を蒸留塔（常圧蒸留塔）に導入して蒸留を行ってもよい。いずれの場合も反応溶媒を含む留分を塔底から酸化反応器に還流し、水および非凝縮性のガスを含む塔頂ガスを塔頂から排出する。蒸留塔としては特公昭54-14098号に示すように酸化反応器から独立したものでもよく、特開平6-279353号に示すように酸化反応器の上部に設置されるものでもよい。また蒸留塔は棚段塔でもよいが、充填塔が好ましく、この場合芳香族カルボン酸の結晶のような微細固形物を捕集するための手段、例えば固形物捕集トレイを充填層の下側に設けるものが好ましい。また蒸留塔は複数の塔を連続的に設けて排出ガスを順次次の塔で蒸留し、後段の留出液を順次前段に還流するように構成し、緊急停止時には各塔の中間から留出液を系外に抜き出し、酸化反応塔の反応液の濃度、温度が低下するのを防止するのが好ましい。

【0023】このような蒸留塔で酸化排ガス、または酸化排ガスを酸化排ガス凝縮器で凝縮した凝縮液の蒸留を行うことにより、酸化排ガスに伴って排出される反応溶媒を含む留分が酸化反応器に還流する。この留分は反応溶媒のほか未反応のアルキル芳香族化合物、生成した芳香族カルボン酸、触媒等が濃縮された状態で塔底液として酸化反応器に還流する。このうち芳香族カルボン酸結晶や触媒等の固形物や沸点の高い成分は蒸留塔下部で捕捉され、あるいは留出し、沸点の低い脂肪族カルボン酸等の反応溶媒は比較的上部で留出する。

【0024】このような留分はそのまま酸化反応器に還流されるが、蒸留塔の下部に液抜出部を設けることにより、酢酸濃度の高い留出液を抜き出して脂肪族カルボン酸エステルの吸収液として利用できるとともに、酸化反応器から抜き出すスラリーを固液分離した結晶の洗浄液としても利用できる。反応を緊急停止したときに、系外

に抜き出すことにより還流水が大量に酸化反応器に入り反応液を薄めるのを防止することができる。

【0025】凝縮工程は蒸留塔から出る塔頂ガスを凝縮器で冷却水により冷却して塔頂ガス中の水蒸気を凝縮させ、凝縮水を生成させる。凝縮器も蒸留塔に連結したもので、別に設けられたものでもよく、また単一のものでも、複数に分割されたものでもよい。凝縮温度は水蒸気が凝縮する温度でよく、脂肪族カルボン酸エステルは凝縮しても、しなくてもよい。凝縮水は全量膜分離工程に送ってもよく、一部を蒸留塔に還流させ一部を膜分離工程に送ってもよい。

【0026】膜分離工程は凝縮水の一部または全部を膜分離して水およびアルコール等の副生物を透過液側に透過させ、脂肪族カルボン酸を濃縮液側に濃縮して分離する工程である。このような分離を行う分離膜としては、逆浸透膜が使用できる。逆浸透膜としては、ポリアミド系、芳香族ポリアミド系、ポリアクリロニトリル系、ポリプロピレン系、ポリフッ化ビニリデン系、ポリフッ化エチレン系、ポリビニルアルコール系、ポリエステル系、ポリイミド系、ポリスルホン系、ポリエーテルスルホン系、酢酸セルロース系、セルロースエステル系、トリアセチルセルロース系、尿酸ポリエーテル系、ポリビベリアザミド系、ポリフラン系、ポリエチレンイミン系があるが、特に架橋した芳香族ポリアミド系の逆浸透膜が好ましい。

【0027】分離膜の形状は平膜、チューブラ、スパイラル、中空糸など任意の形状のものを使用できる。このような分離膜は分子径、イオン性等により分離を行うものであり、水およびアルコール等の副生物を透過液側に透過させ、脂肪族カルボン酸を濃縮液側に濃縮して分離できるものが使用できる。脂肪族カルボン酸エステルは約20%が透過し、約80%は濃縮側に残留する。膜分離工程は単段で行ってもよいが、複数段にわたって行うのが好ましい。

【0028】凝縮水を膜分離することにより、反応で生成した不要な水とメタノール等のアルコールその他の副生物は透過液側に透過して分離される。溶媒として使用される酢酸等の脂肪族カルボン酸は濃縮液側に残留して濃縮される。酢酸と水は沸点が近いので、蒸留で分離するためには塔高を高くする必要があるが、分子径およびイオン性の違いにより膜分離で容易に分離される。分離が完全でない場合には膜分離を複数段にわたって行うことができる。

【0029】透過液は蒸留等の分離手段で水とアルコールその他の副生物を分離して系外に排出し、あるいは生成する芳香族カルボン酸の洗浄水等として利用することができる。濃縮液は酸化工程に還流するが、この際全部または一部を蒸留塔の上部に戻して蒸留に使用するのが好ましい。

【0030】凝縮工程の凝縮温度を限定することによ

り、脂肪族カルボン酸エステルを凝縮させることも、排ガス側に移行させることもできるが、排ガス側に移行する場合には吸収工程において排ガスを洗浄液と接触させて吸収させる。洗浄液としては水を用いることができるが、酢酸を用いてもよい。吸収液はそのまま膜分離工程に送ることができるが、加水分解工程で加水分解して膜分離工程に送ることもできる。

【0031】加水分解工程は凝縮水、吸収液、これらを膜分離した透過液または濃縮液を加水分解触媒と接触させて脂肪族カルボン酸エステルを加水分解する。常温蒸留塔を用いる場合は膜分離した透過液を全量加水分解するのが好ましい。加水分解触媒としてはH形のイオン交換樹脂、好ましくは強酸性陽イオン交換樹脂、特にマクロポーラス型のイオン交換樹脂が好ましいが、他の酸またはアルカリ触媒を用いてもよい。

【0032】加水分解により脂肪族カルボン酸エステルは脂肪族カルボン酸とアルコールに分解されるので、加水分解液を膜分離することにより、これらは前記の通り分離される。膜分離工程の透過液または濃縮液を加水分解した場合は次段の膜分離工程で膜分離されるほか、濃縮液の場合は酸化工程に還流した後再度凝縮水となって膜分離工程に循環した段階で分離される場合がある。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、酸化反応により生成する水およびアルコールを膜分離により除去しながら反応を行うことにより、反応に不要な水およびアルコール等の副生物から効率よく分離して回収することができ、排水処理も容易である。また蒸留と膜分離を組み合わせることにより、蒸留塔の塔高を低くしても脂肪族カルボン酸を、反応に不要な水およびアルコール等の副生物から効率よく分離して回収することができ、排水処理も容易である。

【0034】吸収工程を設けることにより凝縮工程の排ガスから脂肪族カルボン酸エステルを回収することができる。また脂肪族カルボン酸エステルを加水分解することにより脂肪族カルボン酸とアルコールを膜分離により分離して利用効率を高めることができる。このとき加水分解工程と膜分離工程を組み合わせることにより、加水分解で生成する脂肪族カルボン酸とアルコールの分離は容易になる。さらに吸収工程、加水分解工程および膜分離工程を組み合わせることにより、排ガス中の脂肪族カルボン酸エステルを回収して有効利用できるとともに、脂肪族カルボン酸とアルコールの分離効率を高めることができる。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態をテレフタル酸の製造方法について図面により説明する。

【0036】図1ないし図3は高圧蒸留塔を用いる実施形態、図4および図5は常圧蒸留塔を用いる実施形態のテレフタル酸の製造方法を示すフロー図である。図1な

いし図3において、1は酸化反応器で、上部に蒸留塔2として高圧蒸留塔が直接接続している。3は凝縮器、4、5は冷却器、6は吸収塔、7はポンプである。8、8aは膜分離装置で、逆浸透膜からなる分離膜9、9aを有する。10、10aは加水分解槽で、イオン交換樹脂からなる触媒層11、11aを有する。

【0037】図1ないし図3のテレフタル酸の製造方法は、酸化反応器1にラインL1から原料のアルキル芳香族化合物としてパラキシレン、反応溶媒として酢酸、触媒として重金属化合物および臭素化合物を供給し、ラインL2から酸素含有ガスとして空気を供給し、高温、高圧下に液相酸化を行い、テレフタル酸を生成させる。生成するテレフタル酸は結晶として析出してスラリーが形成され、ラインL3から取り出される。

【0038】図1では、酸化排ガスは高温高圧の状態で蒸留塔2に入り、充填層12を通過する間に蒸留が行われる。酸化排ガスに含まれる原料パラキシレン、触媒とともに溶媒の酢酸の大部分は留出し、これらを含む留分は酸化反応器に還流する。酢酸の一部およびメタノール等の低沸点の副生物を含む排ガスは凝縮器3に入って冷却され、残留する酢酸、水、メタノール、その他の副生物が凝縮し、凝縮水が生成する。脂肪族カルボン酸エステルである酢酸メチルも一部は凝縮する。

【0039】凝縮水の一部はそのまま蒸留塔2に還流し、一部は受水部13で集められてラインL4から取り出され冷却器4で冷却される。そしてポンプ7で昇圧されて膜分離装置8の濃縮液室14に送られ、膜分離により水およびメタノール等の低分子量の非イオン性の物質が分離膜9を通して透過液室15に透過する。透過液はラインL5から排出され、濃縮液はラインL6から蒸留塔2の上部に還流する。

【0040】凝縮器3の上部から出る排ガスはラインL7から冷却器5に入って冷却されたのち吸収塔6に入り、充填層16を通過する間にラインL8から供給される洗浄液と接触し、ガス中の酢酸メチルは洗浄液に吸収される。酢酸メチルを除去した排ガスはラインL9から排出される。酢酸メチルを吸収した吸収液はラインL10からラインL4に合流し、凝縮水と混合されて膜分離装置8に供給される。酢酸メチルは分離膜9の分離性能により濃縮液側に残留して循環するものと透過液側に透過するものとがあり、どちらも適当な方法で加水分解することができる。

【0041】図2では、冷却器5の上に加水分解槽10が設けられ、触媒層11が形成されている。このため冷却器5で冷却された排ガス中の酢酸メチルは加水分解槽10を通過する際、加水分解により酢酸とメタノールに分解される。加水分解槽10を通過した排ガス中に残存する酢酸および酢酸メチルは吸収塔6でラインL8からの水と接触することにより回収される。そして加水分解液がラインL10からL4に合流して凝縮水とともに膜

分離装置8に供給されると、酢酸は濃縮液側に残留し、メタノールは透過液側に透過して分離される。このため吸収塔6における洗浄液として酢酸を用いる場合でも酢酸は回収され蒸留塔2に供給される。他の構成、操作は図1の場合と同様である。

【0042】図3では、蒸留塔2の排ガスは全量ラインL7から凝縮器3に入って凝縮される。ここで凝縮水ならびに吸収塔6で酢酸メチルの吸収を行った吸収液の混合液はラインL10から膜分離装置8に入って膜分離により酢酸とメタノールおよび水に分離する。酢酸メチルの一部は濃縮液側に残留し、一部は透過液側に透過する。

【0043】透過液は、加水分解槽10aに入って触媒層11aにより酢酸メチルが加水分解されて酢酸とメタノールに分解する。加水分解液を膜分離装置8aで膜分離することにより酢酸は濃縮液側に残留し、メタノールと水は透過液側に透過する。膜分離装置8、8aの濃縮液は合流してラインL6に入り、加水分解槽10で酢酸メチルが加水分解され、蒸留塔2の上部に還流する。ここで酸化反応器1に還流する酢酸とメタノールは酸化排ガスとして循環した際、膜分離装置8で分離される。

【0044】図4および図5において、酸化反応器1の上部に酸化排ガス凝縮器3aおよび減圧弁18を介して蒸留塔2として常圧蒸留塔が接続し、蒸留塔2に凝縮器3が接続している。酸化排ガス凝縮器3aには冷却器5および吸収塔6が接続している。

【0045】図4および図5のテレフタル酸の製造方法は、酸化反応器1にラインL1から原料のアルキル芳香族化合物としてパラキシレン、反応溶媒として酢酸、触媒として重金属化合物および臭素化合物を供給し、ラインL2から酸素含有ガスとして空気を供給し、高温、高圧下に液相酸化を行い、テレフタル酸を生成させる。生成するテレフタル酸は結晶として析出してスラリーが形成され、ラインL3から取り出される。

【0046】図4では、酸化排ガスはラインL11から高温高圧の状態で酸化排ガス凝縮器3aに入って冷却され、凝縮液の一部はそのまま酸化反応器1に還流し、一部は減圧弁18を通してラインL12から蒸留塔2に入り、リボイラ17の加熱により蒸留が行われる。酸化排ガス凝縮器3aの排出ガスはラインL13から冷却器5に入って冷却されたのち吸収塔6に入り、充填層16を通過する間にラインL8から供給される洗浄液と接触し、ガス中の酢酸メチルは洗浄液に吸収される。酢酸メチルを除去した排ガスはラインL9から排出される。酢酸メチルを吸収した吸収液はラインL10からラインL12に合流し、凝縮液と混合されて蒸留塔2に供給される。

【0047】蒸留塔2では酸化排ガスに含まれる酢酸の大部分は留出し、酸化反応器1に還流する。酢酸の一部およびメタノール等の低沸点の副生物を含む蒸留塔塔頂



蒸気はラインL14から凝縮器3に入って冷却され、残留する酢酸、水、メタノール、その他の副生物が凝縮し、凝縮水が生成する。脂肪酸カルボン酸エステルである酢酸メチルも一部は凝縮する。

【0048】凝縮水はそのままポンプ7で昇圧されて膜分離装置8の濃縮液室14に送られ、膜分離により水およびメタノール等の低分子量の非イオン性の物質が分離膜9を通して透過液室15に透過する。透過液はラインL5から排出され、濃縮液はラインL6から蒸留塔2の上部に還流する。

【0049】図5では、冷却器5は省略され、ラインL6に加水分解槽10が設けられ、触媒層11が形成されている。このため膜分離装置8の透過液中の酢酸メチルは加水分解槽10を通過する際、加水分解により酢酸とメタノールに分解されて蒸留塔2の上部に還流する。

【実施例】以下本発明の実施例について説明する。各例中、%、ppmは言及しない限り重量基準である。

#### 【0050】参考例1

図1の酸化反応器において190℃、1.2MPaでパラキシレンの酸化を行いテレフタル酸を製造し、酸化排ガスを蒸留塔2で蒸留し、凝縮器3で160℃で凝縮を行った。蒸留塔2の排ガスを吸収塔6において洗浄液として35℃の水10kg/hと接触させて酢酸メチルを吸収させた吸収液50kg/hを、凝縮器から取り出される凝縮水55kg/hと混合した混合液105kg/hを系外に排出した。その混合液は酢酸1.5%、酢酸メチル2650ppm、メタノール1040ppmであった。また吸収塔からの排ガスは酢酸0.1容量ppm、酢酸メチル1020容量ppm、メタノール106ppmであった。

#### 【0051】実施例1

参考例1において、凝縮器3から取り出す凝縮水を205kg/hとして、吸収塔6からの吸収液50kg/hと混合した混合液255kg/hを4.9MPaに昇圧して膜分離装置8に送って膜分離し、濃縮液150kg/hを蒸留塔2に還流し、透過液105kg/hを系外に排出した。分離膜は架橋ポリアミド複合膜からなる逆浸透膜SU-820（東レ株式会社製、商品名）であり、透過液は酢酸0.3%、酢酸メチル303ppm、メタノール1010ppmであった。また排ガスは酢酸0.1容量ppm、酢酸メチル1530容量ppm、メタノール305ppmであった。

#### 【0052】実施例2

図2において、吸収塔6の洗浄水量を50kg/hとし、吸収液を加水分解装置10で加水分解した液90kg/hを凝縮器3からの凝縮液205kg/hと混合した混合液295kg/hを膜分離装置8で膜分離し、濃縮液150kg/hを蒸留塔2に還流し、透過液145kg/hを系外に排出した。加水分解触媒はマクロポーラス型の強酸性陽イオン交換樹脂（オルガノ

株式会社製、アンバーリスト15、商品名）である。他は実施例1と同様に行った。透過液は酢酸0.5%、酢酸メチル550ppm、メタノール1700ppmであった。また排ガスは酢酸0.5容量ppm、酢酸メチル103容量ppm、メタノール1100ppmであった。

#### 【0053】実施例3

図3において、吸収塔6における洗浄水を10kg/hとし、吸収液900kg/hをポンプ7で7.8MPaに昇圧して膜分離装置8、8aおよび加水分解装置10、10aに供給した。膜分離装置8および8aの濃縮液650kg/hおよび145kg/hを合流して加水分解槽10を通して蒸留塔2に還流し、膜分離装置8aの透過液105kg/hを系外に排出した。他は実施例2と同様に行った。透過液は酢酸0.1%、酢酸メチル50ppm、メタノール2010ppmであった。また排ガスは0.1容量ppm、酢酸メチル212容量ppm、メタノール1050ppmであった。

#### 【0054】参考例2

図4の酸化反応器において190℃、1.2MPaでパラキシレンの酸化を行いテレフタル酸を製造し、酸化排ガスを酸化排ガス凝縮器3aで120℃に冷却して凝縮を行った。酸化排ガス凝縮器3aの排出ガスを冷却器5で40℃に冷却し、吸収塔6において洗浄液として35℃の水10kg/hと接触させて酢酸メチルを吸収させた吸収液210kg/hを、酸化排ガス凝縮器3aから取り出される凝縮液465kg/hと混合した混合液685kg/hを常圧の蒸留塔2において還流比4で蒸留し、塔頂からの留出液105kg/hを系外に排出した。その排出液は酢酸1.5%、酢酸メチル1.6%、メタノール0.1%であった。また吸収塔からの排ガスは酢酸0.1容量ppm、酢酸メチル500容量ppm、メタノール30ppmであった。

#### 【0055】実施例4

参考例2において、凝縮器3から取り出す凝縮水を4.9MPaに昇圧して膜分離装置8に送って膜分離し、濃縮液525kg/hを蒸留塔2に還流し、透過液105kg/hを系外に排出した。分離膜は架橋ポリアミド複合膜からなる逆浸透膜SU-820（東レ株式会社製、商品名）であり、透過液は酢酸0.3%、酢酸メチル0.3%、メタノール0.08%であった。また排ガスは酢酸0.1容量ppm、酢酸メチル700容量ppm、メタノール50ppmであった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態のテレフタル酸の製造方法を示すフロー図である。

【図2】他の実施形態のテレフタル酸の製造方法を示すフロー図である。

【図3】さらに他の実施形態のテレフタル酸の製造方法を示すフロー図である。

## \* 7 ポンプ

### 8、8 a 膜分離裝置

## 9、9 a 分離膜

10、10a 加水分解槽

11、11a 触媒層

12、16 充填層

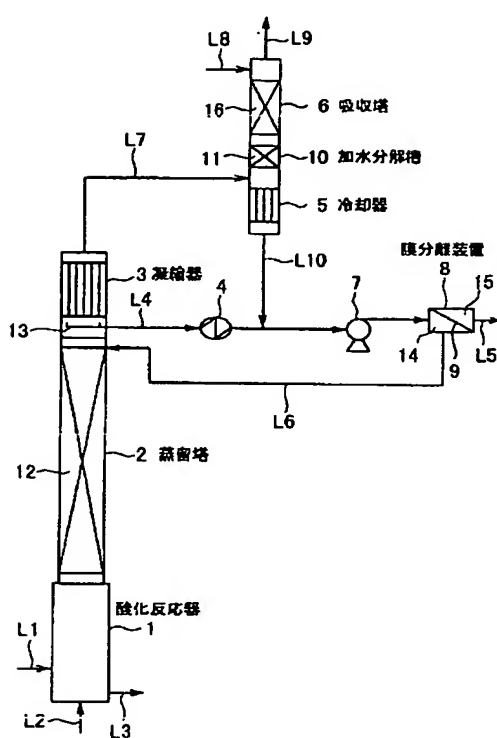
13 受水部

14 濃縮液室

15 透過液室

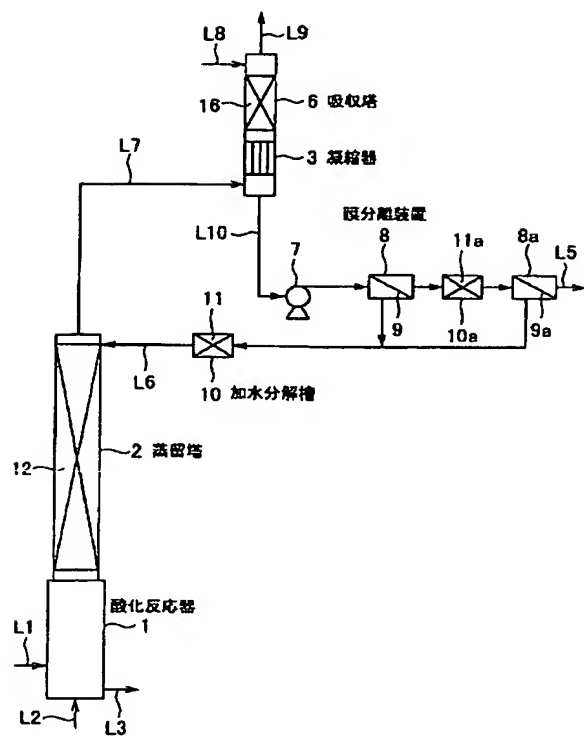
\* 18 減圧弁

【圖2】

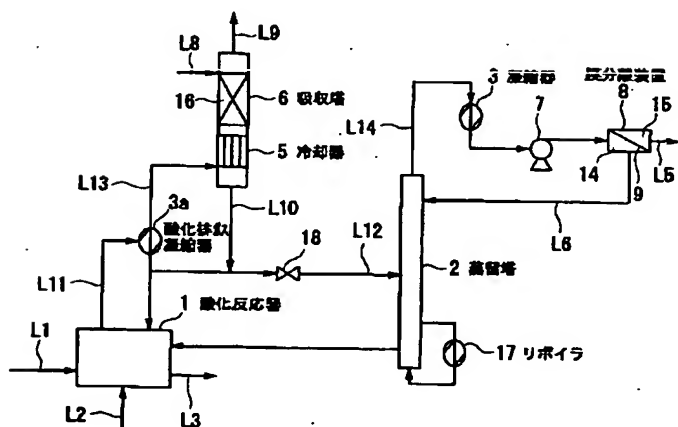




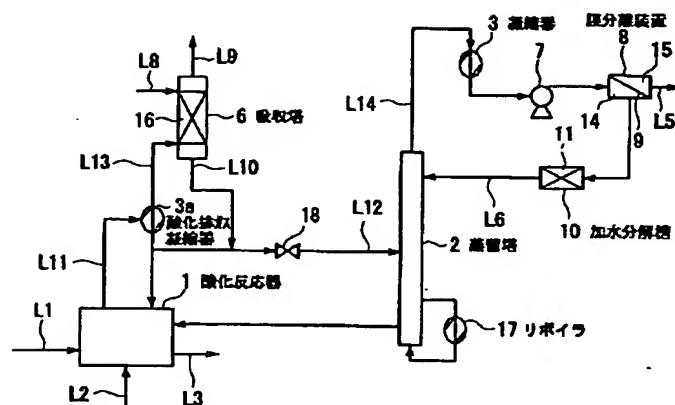
【図3】



【図4】



【圖5】



フロントページの続き

(72)発明者 山根 博  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井化学株式会社内

F ターム (参考) 4H006 AA02 AC46 AD19 BA16 BA20  
BA37 BA72 8B17 BD35 BE30  
BE60 BJ50 BS30  
4H039 CA65 CC30